



①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

# Offenlegungsschrift DE 102 24 341 A 1

②① Aktenzeichen: 102 24 341.7  
②② Anmeldetag: 29. 5. 2002  
④③ Offenlegungstag: 17. 7. 2003

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 C 27/00**  
C 07 C 57/05  
C 07 C 57/03  
C 07 C 51/36  
C 07 C 67/08  
C 07 C 69/54  
C 07 C 69/18

DE 102 24 341 A 1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

⑦① **Anmelder:**  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② **Erfinder:**  
Adami, Christoph, Dr., 69469 Weinheim, DE;  
Böhling, Ralf, Dr., 64347 Griesheim, DE;  
Machhammer, Otto, Dr., 68163 Mannheim, DE;  
Zehner, Peter, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE;  
Hechler, Claus, Dr., 67063 Ludwigshafen, DE;  
Schliephake, Volker, Dr., 67105 Schifferstadt, DE;  
Thiel, Joachim, Dr., 67435 Neustadt, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure und/oder deren Ester sowie von Propionsäure und/oder deren Ester im Verbund
- ⑤⑦ In einer Aufarbeitungszone werden aus dem Acrylsäure und NebenkompONENTEN enthaltenden Produktgasgemisch einer heterogen katalysierten Gasphasenpartialoxidation sowohl eine Zielproduktacrylsäurequalität als auch ein Acrylsäure Neben-Stoffgemisch abgetrennt. Die Zielproduktqualität weist einen geringeren Gehalt an NebenkompONENTEN auf als das Neben-Stoffgemisch. Die im letzteren enthaltene Acrylsäure wird, gegebenenfalls nach vorab erfolgter Veresterung, durch Hydrierung in Propionsäure und/oder deren Ester überführt.

DE 102 24 341 A 1

## Beschreibung

[0001] Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure und/oder deren Ester sowie von Propionsäure und/oder deren Ester im Verbund.

[0002] Acrylsäure, entweder für sich oder in Form ihrer Salze oder ihrer Ester, ist insbesondere zur Herstellung von Polymerisaten für die verschiedensten Anwendungsgebiete (z. B. Klebstoffe, Superabsorber, Bindemittel) von Bedeutung. Acrylsäureester sind durch direkte Veresterung von Acrylsäure mit dem entsprechenden Alkohol, z. B. Alkanol, erhältlich.

[0003] Propionsäure wird z. B. in Form ihrer Ca- bzw. Na-Salze zur Konservierung von Futter- und Lebensmitteln eingesetzt oder als Ausgangsstoff zur Herstellung von Herbiziden verwendet. Ester der Propionsäure werden u. a. als Lösungsmittel, Weichmacher oder Comonomere (Vinylpropionat) angewendet.

[0004] Unter anderem ist Acrylsäure durch selektive heterogen katalysierte Gasphasenpartialoxidation von Propan, Propen und/oder Acrolein erhältlich. Dabei werden diese Ausgangsgase, in der Regel mit inerten Gasen wie Stickstoff, CO<sub>2</sub>, Wasserdampf, molekularem Wasserstoff, Edelgasen, anderen gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen verdünnt, im Gemisch mit molekularem Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen sowie gegebenenfalls erhöhtem Druck über übergangsmetallische Mischoxidkatalysatoren geleitet und oxidativ in ein Acrylsäure enthaltendes Produktgasgemisch umgewandelt (z. B. EP-A 1090684, DE-A 101 22 027, DE-A 101 01 695, DE-A 100 59 713, DE-A 100 28 582, DE-A 199 55 168, DE-A 199 55 176, EP-A 1159247, DE-A 199 48 248 und DE-A 199 48 241).

[0005] Nachteilig an der vorgenannten partiell oxidativen Herstellweise von Acrylsäure ist, dass in ihrem Rahmen nicht nur das Hauptprodukt Acrylsäure sondern zusätzlich für den gasphasenkatalytisch oxidativen Herstellungsweg typische Nebenkomponenten gebildet werden. Diese sind insbesondere Alkancarbonsäuren (wie Ameisensäure, Essigsäure und/oder Propionsäure) und/oder Aldehyde (wie Acrolein, Methacrolein, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Benzaldehyd, Furfurale und Crotonaldehyd) sowie Allylacrylat.

[0006] Bezogen auf die gebildete Menge an Acrylsäure können die genannten Nebenkomponenten in Gesamtmenge von bis zu 5 Gew.-% (im Falle der Aldehyde (einschließlich Allylacrylat)) und 5 Gew.-% (im Fall der Alkancarbonsäuren) gebildet werden.

[0007] Nachteilig an diesen Nebenkomponenten ist, dass sich ein Beisein der meisten von ihnen im Rahmen einer Acrylsäureverwendung als nachteilig erweist.

[0008] Würde beispielsweise eine Alkancarbonsäuren als Nebenkomponenten enthaltende Acrylsäure zur Herstellung von Estern aus C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkanolen und Acrylsäure verwendet, würden in Nebenreaktionen auch die entsprechenden Ameisensäure-, Essigsäure- und/oder Propionsäureester gebildet, was die Ausbeute an gewünschtem Acrylsäureester, bezogen auf die eingesetzte Menge an Alkanol, mindert.

[0009] Setzt man die im Beisein der Aldehyde gebildeten Acrylsäureester oder solche Aldehyde enthaltende Acrylsäure selbst zu radikalischen Polymerisationen ein, wirkt sich der Aldehydgehalt in der Regel z. B. insofern nachteilig aus, als er z. B. die Induktionszeit von Polymerisationsreaktionen, d. h. den Zeitraum zwischen dem Erreichen der Polymerisationstemperatur und dem tatsächlichen Beginn der Polymerisation, beeinflusst. Ferner beeinflusst er in der Regel den Polymerisationsgrad und kann in den Polymerisaten auch Verfärbungen verursachen. Allylacrylat wirkt in gleicher Weise nachteilig. Allylacrylat soll deshalb in dieser

Schrift als Aldehyd aufgeführt werden.

[0010] Bei der Gewinnung von Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch einer selektiven heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propan, Propen und/oder Acrolein ist es daher im Hinblick auf eine Weiterverwendbarkeit der gewonnenen Acrylsäure nicht nur erforderlich, die Acrylsäure aus der Gasphase abzutrennen, sondern die Acrylsäure muss gleichzeitig möglichst weitgehend von den vorstehend aufgeführten Nebenkomponenten abgetrennt werden.

[0011] Üblicherweise wird zu diesem Zweck so vorgegangen, dass man die Acrylsäure in Begleitung eines Teils der relevanten Nebenkomponenten, gegebenenfalls nach vorheriger direkter und/oder indirekter Kühlung des Produktgasgemisches der Gasphasenoxidation, aus diesem Produktgasgemisch durch Absorption zunächst in ein geeignetes Absorptionsmittel (in der Regel Wasser oder ein hochsiedendes organisches Lösungsmittel) aufnimmt und nachfolgend die Acrylsäure durch destillative, rektifikative, extraktive und/oder kristallisative Verfahren sowohl vom Absorptionsmittel als auch von den Nebenkomponenten weitestgehend abtrennt (vgl. z. B. DE-A 101 15 277, EP-A 982289, EP-A 982288, EP-A 982287, DE-A 196 06 877, DE-A 196 31 645 und DE-A 102 18 419 sowie der in diesen Schriften zitierte Stand der Technik).

[0012] Alternativ dazu kann das Produktgasgemisch der selektiven heterogen katalysierten Gasphasenpartialoxidation, gegebenenfalls nach vorab erfolgter Kühlung, auch einer fraktionierenden Kondensation unterworfen werden, wie es z. B. die DE-A 197 40 253, die DE-A 196 27 847 und die DE-A 199 24 532 beschreiben. Die der Kondensationskolonne dabei entnommene Acrylsäurequalität kann bei Bedarf z. B. kristallisativ weiter aufgearbeitet werden.

[0013] Die Summe aller Aufarbeitungsschritte wird in dieser Schrift als Aufarbeitungszone bezeichnet. Ihr (dies gilt auch für das erfindungsgemäße Verfahren) wird in der Regel eine Acrylsäurequalität entnommen, deren Gehalt an Acrylsäure  $\geq 90$  Gew.-% beträgt. Häufig liegt der Acrylsäuregehalt der der Aufarbeitungszone (dies gilt auch für das erfindungsgemäße Verfahren) entnommenen Acrylsäurequalität bei  $\geq 95$  Gew.-%, oft bei  $\geq 98$  Gew.-%, vielfach bei  $\geq 99$  Gew.-% und teilweise sogar bei  $\geq 99,5$  Gew.-%. Der Gesamtgehalt der vorgenannten Acrylsäurequalitäten (auch der erfindungsgemäß entnommenen) an aldehydischen Nebenkomponenten beträgt üblicherweise  $\leq 2000$  Gew.ppm, oft  $\leq 1000$  Gew.ppm, vielfach  $\leq 500$  Gew.ppm, teilweise  $\leq 250$  Gew.ppm oder  $\leq 100$  Gew.ppm und in günstigen Fällen sogar  $\leq 50$  Gew.ppm bzw.  $\leq 20$  Gew.ppm oder  $\leq 10$  Gew.ppm.

[0014] In entsprechender Weise liegt der Gesamtgehalt der vorgenannten Acrylsäurequalitäten (auch der erfindungsgemäß entnommenen) an Alkancarbonsäuren in der Regel gleichzeitig bei  $\leq 5000$  Gew.ppm, oft  $\leq 3000$  Gew.ppm, vielfach  $\leq 2000$  Gew.ppm, in günstigen Fällen bei  $\leq 500$  Gew.ppm oder  $\leq 250$  Gew.ppm sowie manchmal bei  $\leq 200$  Gew.ppm oder  $\leq 100$  Gew.ppm.

[0015] Problematisch an der skizzierten Art und Weise der Aufarbeitung des Produktgasgemisches der selektiven heterogen katalysierten Gasphasenpartialoxidation zur Gewinnung von Acrylsäure ist jedoch, dass das Siede- und/oder Kristallisationsverhalten eines Teils der unerwünschten Nebenkomponenten demjenigen von Acrylsäure ähnelt.

[0016] So liegt der Siedepunkt mehrerer aldehydischer Nebenkomponenten bei Normaldruck im Bereich  $T_s \pm 60^\circ\text{C}$  bzw. im Bereich  $T_s \pm 50^\circ\text{C}$ , bzw.  $\pm 40^\circ\text{C}$ , wobei  $T_s$  der Siedepunkt von Acrylsäure bei Normaldruck (1 atm) ist.

[0017] In ähnlicher Weise fallen bei Normaldruck der Siedepunkt von Acrylsäure und Propionsäure nahezu zusammen, wohingegen z. B. Essigsäure sich bei einer kristallisa-

tiven Trennung an Acrylsäure klammert.

[0018] Eine signifikante Abtrennung der Nebenkomponenten von Hauptprodukt Acrylsäure ist deshalb nur unter Ausbildung von Fraktionen möglich, die zwar einerseits die Nebenkomponenten angereichert, andererseits, infolge der Schwere der Trennung, aber auch noch nennenswerte Anteile an Acrylsäure enthalten.

[0019] Um in der Aufarbeitungszone zu hohe Acrylsäureverluste zu vermeiden, werden vorgenannte Fraktionen daher in der Regel nicht unmittelbar aus der Aufarbeitungszone herausgeführt, sondern wenigstens teilweise an einem anderen Ort der Aufarbeitungszone, der vom Ort ihrer Bildung verschieden ist, in die Aufarbeitungszone rückgeführt.

[0020] Die ist jedoch insofern von Nachteil als sich als Ergebnis eingehender Forschung gezeigt hat, dass wenigstens ein Teil der Nebenkomponenten die Polymerisationsneigung von Acrylsäure zu erhöhen vermag, weshalb mit einer solchen Rückführung im Regelfall eine erhöhte Polymerisationsbildung in der Aufarbeitungszone einhergeht.

[0021] Die Ausbildung von Nebenkomponenten angereichert enthaltenen Fraktionen in der Aufarbeitungszone ist auch unter einem anderen Blickwinkel nicht immer wünschenswert. Nämlich dann, wenn man berücksichtigt, dass die Korrosionswirkung von z. B. niederen Alkancarbonsäuren beträchtlich ist, weshalb ihre lokale Anhäufung, insbesondere im Fall von Ameisensäure, vermieden werden sollte.

[0022] Wünschenswert wäre daher ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, das von einer selektiven heterogen katalysierten Gasphasenpartialoxidation von Propan, Proben und/oder Acrolein ausgeht und bei dem man aus der Aufarbeitungszone neben einer Acrylsäurezielproduktqualität ein Nebenkomponenten und Acrylsäure enthaltendes Stoffgemisch abtrennt, ohne die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens aufgrund von Acrylsäureverlusten ausgeprägt zu beeinträchtigen. Ein solches Verfahren wäre gleichzeitig ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäureestern, läßt sich Acrylsäure doch in gleicher Weise durch direkte Umsetzung mit dem entsprechenden Alkohol in den zugehörigen Acrylsäureester überführen.

[0023] Als Problemlösung wird ein Verfahren zur Verfügung gestellt, bei dem man Acrylsäure und/oder deren Ester und Propionsäure und/oder deren Ester im Verbund herstellt und das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

a) in einer ersten Zone, der Reaktionszone, Propan, Propan und/oder Acrolein einer selektiven heterogen katalysierten Gasphasenpartialoxidation unter Bildung eines Produktgasgemisches A, das als Hauptprodukt Acrylsäure und als Nebenkomponenten Aldehyd und/oder gesättigte Alkancarbonsäuren enthält, unterwirft, b) in einer zweiten Zone, der Aufarbeitungszone, aus dem Produktgasgemisch A

i) einerseits als Zielprodukt eine Acrylsäurequalität abtrennt, deren Gehalt an Acrylsäure,  $\geq 90$  Gew.-% beträgt, und gleichzeitig

ii) andererseits ein Acrylsäure enthaltendes Neben-Stoffgemisch abtrennt, das dadurch charakterisiert ist, dass entweder sein auf die enthaltene Menge an Acrylsäure bezogener Gesamtgehalt (in mol-%) an Aldehyden und/oder sein auf die enthaltene Menge an Acrylsäure bezogener Gesamtgehalt (in mol-%) an Alkancarbonsäuren größer ist, als der jeweilige, in gleicher Weise bezogene, Aldehyd- und/oder Alkancarbonsäuregehalt der unter i) abgetrennten Acrylsäurequalität,

c) die im unter ii) abgetrennten Neben-Stoffgemisch enthaltene Acrylsäure, gegebenenfalls nach erfolgter Veresterung, durch Hydrierung mittels molekularem Wasserstoff in Propionsäure und/oder deren Ester überführt.

[0024] Das erfindungsgemäße Verfahren fußt unter anderem darauf, dass Propionsäure und/oder deren Ester aus Acrylsäure und/oder deren Ester durch Hydrierung mit molekularem Wasserstoff erhältlich ist.

[0025] Beispielsweise empfiehlt die DE-A 23 10 754 ein heterogen katalysiertes (als Katalysator wird ein Trägerkatalysator empfohlen, auf den als katalytisch aktives Material Palladium aufgebracht ist) Verfahren, das unter Druck in der Flüssigphase durchgeführt wird. Bevorzugt wird das Verfahren der DE-A 23 10 754 in einem Flüssigwirbelbett ausgeführt. Grundlage der Flüssigphase ist ein Lösungsmittel. Als solches kommt z. B. Wasser in Betracht. Bevorzugtes Lösungsmittel ist jedoch Propionsäure.

[0026] Um eine Kontrolle der natürlichen Polymerisationsneigung der Acrylsäure zu ermöglichen, wird die vorgenannte Hydrierung in zweckmäßiger Weise bei mäßigen Temperaturen (z. B. 20 bis 80°C) sowie mäßigen Wasserstoffdrücken (z. B. 1 bis 10 atm) durchgeführt.

[0027] Aus Polyhydron, Vol. 15, No. 8, 1241-1251 (1966) ist bekannt, Propionsäure durch homogene katalytische (an Ruthenium-Phosphin-Komplexen) Hydrierung in der Flüssigphase (bevorzugtes Lösungsmittel ist Methanol) zu erzeugen. Typische Reaktionstemperaturen betragen dabei 60°C und der Wasserstoffdruck kann z. B. bei 3 MPa liegen.

[0028] Das polnische Patent PL-94748 empfiehlt, Propionsäure durch heterogen katalysierte Hydrierung in der Gasphase herzustellen. Als Katalysator wird dabei ein Kupfer-Zink-Katalysator als zweckmäßig erachtet, der auf Aluminiumoxid aufgebracht ist. Der Hydrierungsprozess verläuft bei z. B. Temperaturen von 250 bis 350°C im Katalysatorfestbett bei Drucken von Normaldruck bis 6 atm mit Propionsäureselektivitäten von wenigstens 95 mol-%. Mit Vorteil wird die Acrylsäure in der Gasphase mittels Wasserdampf verdünnt. Durch Verflüssigen der Propionsäuredämpfe in Kühlern kann unmittelbar das fertige Produkt gewonnen werden.

[0029] In Chem. Prum., 37 (1987) 651 bis 653 wird die Möglichkeit der Herstellung von Propionsäure durch katalytische Hydrierung von Acrylsäure in der Gasphase an geträgerten Metallkatalysatoren (Pd, Ni, Cu, Zn) offenbart.

[0030] Die DE-A 28 34 691 offenbart z. B. ein Verfahren zur Herstellung von Propionsäureethylester durch katalytische Hydrierung von Acrylsäureethylester. Als Katalysatoren werden dabei Rhodiumkomplexverbindungen eingesetzt.

[0031] Ähnliche Katalysatoren empfiehlt auch die EP-A 408338 zur katalytischen Hydrierung von Acrylsäurederivaten.

[0032] Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 60 (1975) 75-80 lehrt eine kathodische Reduzierung von Acrylsäure zu Propionsäure an einer platinisierten Platinelektrode.

[0033] Gemäß J. Electroanalytical Chem., M. Byrne, A. Kuhn; 60 (1975), 75-80 kann die Hydrierung von Acrylsäure zu Propionsäure sogar bakteriell erfolgen.

[0034] Prinzipiell können alle vorgenannten Verfahrensweisen für den Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens angewendet werden.

[0035] Das erfindungsgemäße Verfahren fußt aber auch darauf, dass bei den meisten Verwendungen von Propionsäure ein Beisein geringer Mengen an Ameisensäure bzw. Essigsäure nur wenig störend ist. Auch das Problem der de-

stillativ kaum zu bewerkstelligen Abtrennung von Propionsäure aus Acrylsäure ist bei Anwendung der erfindungsgemäßen Hydrierungsvariante so gut wie aufgehoben. Da Propionsäure und ihre Ester nicht für Zwecke von radikalischen Polymerisationen verwendet werden, vermögen gegebenenfalls in ihnen enthaltene Aldehyde eine solche auch nicht negativ zu beeinträchtigen.

[0036] Nachfolgend seien zwei bzw. drei Gestaltungsvarianten von im erfindungsgemäßen Verfahren anwendbaren Aufarbeitungszonen, einschließlich der aus diesen in zweckmäßiger Weise erfindungsgemäß abzutrennenden, Acrylsäure und Nebenkomponenten enthaltenden, und nachfolgend für Hydrierzwecke zu verwendenden Nebestoffgemische, näher ausgeführt.

[0037] Einer ersten Gestaltungsvariante liegt die Verfahrensweise der EP-A 982288 zugrunde.

[0038] In an sich bekannter Weise wird zunächst in einer Reaktionszone eine selektive heterogen katalysierte Gasphasenpartialoxidation von Propan, Propen und/oder Acrolein durchgeführt, wie es die EP-A 982288 beispielsweise in Spalte 3 beschreibt.

[0039] Das dabei anfallende Produktgasgemisch A enthält üblicherweise, jeweils bezogen auf das gesamte Reaktionsgasgemisch, 1 bis 30 Gew.-% Acrylsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Propen, 0,05 bis 1 Gew.-% Acrolein, 0,05 bis 10 Gew.-% molekularen Sauerstoff, 0,05 bis 2 Gew.-% Ameisensäure, 0,05 bis 2 Gew.-% Essigsäure, 0,01 bis 2 Gew.-% Propionsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Formaldehyd, 0,05 bis 2 Gew.-% sonstige Aldehyde wie Furfurale und Benzaldehyd, 0,01 bis 0,5 Gew.-% (als Gesamtmenge) an Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid sowie 20 bis 97 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 97 Gew.-% inerte Verdünnungsgase. Letztere können insbesondere gesättigte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffe, z. B. 0 bis 95 Gew.-% Methan und/oder Propan, daneben 1 bis 30 Gew.-% Wasserdampf, 0,05 bis 15 Gew.-% Kohlendioxide und 0 bis 95 Gew.-% Stickstoff, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% Produktgasgemisch A, enthalten.

[0040] In der Aufarbeitungszone werden die Acrylsäure und ein Teil der Nebenkomponenten zunächst in einer ersten Verfahrensstufe aus dem Produktgemisch A in einem hochsiedenden organischen Lösungsmittel absorbiert.

[0041] Vorzugsweise liegt der Siedepunkt des hochsiedenden organischen Lösungsmittels bei Normaldruck wenigstens 20°C, insbesondere 50°C, stärker bevorzugt 70°C über dem Siedepunkt der Acrylsäure. Bevorzugte Lösungsmittel, wobei in vorliegender Anmeldung der Begriff Lösungsmittel auch Lösungsmittelgemische umfaßt, haben Siedepunkte (bei Normaldruck) von 180 bis 400°C, insbesondere von 220 bis 360°C. Günstige Lösungsmittel sind hochsiedende, hydrophobe organische Lösungsmittel, die keine nach außen wirkende polare Gruppe enthalten, wie z. B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Mittelölfractionen aus der Paraffindestillation, oder Äther mit sperrigen Gruppen am O-Atom, oder Gemische davon, wobei diesen vorteilhafterweise ein polares Lösungsmittel, wie das in der DE-A-43 08 087 offenbarte 1,2-Dimethylphthalat, zugesetzt wird. Weiterhin eignen sich Ester der Benzoesäure und Phthalsäure mit geradkettigen, 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkanolen, wie Benzoesäure-n-butylester, Benzoesäuremethylester, Benzolsäureethylester, Phthalsäuredimethylester, Phthalsäurediethylester, sowie sogenannte Wärmeträgeröle, wie Diphenyl, Diphenylether oder deren Chlorderivate und Triarylalkane, z. B. 4-Methyl-4'-benzyl-diphenylmethan und dessen Isomere 2-Methyl-2'-benzyl-diphenylmethan, 2-Methyl-4'-benzyl-diphenylmethan und 4-Methyl-2'-benzyl-diphenylmethan. Ein besonders bevorzugtes Lösungsmittel ist ein Lösungsmittelgemisch aus Diphenyl und Diphenylether, bevorzugt in der azeotro-

pen Zusammensetzung, insbesondere aus etwa 25 Gew.-% Diphenyl (Biphenyl) und etwa 75 Gew.-% Diphenylether, beispielsweise das im Handel erhältliche Diphyll®. Vorzugsweise enthält dieses Lösungsmittelgemisch weiterhin ein polares Lösungsmittel wie Dimethylphthalat in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Lösungsmittelgemisch.

[0042] Nachfolgend bezeichnen die Begriffe Hoch- oder Schwertsieder, Mittelsieder und Leichtsieder sowie entsprechend adjektivisch gebrauchte Begriffe Verbindungen, die bei Normaldruck einen höheren Siedepunkt als die Acrylsäure besitzen (Hochsieder) bzw. solche, die in etwa den gleichen Siedepunkt wie Acrylsäure besitzen (Mittelsieder) bzw. solche, die einen niedrigen Siedepunkt als Acrylsäure besitzen (Leichtsieder).

[0043] Vorteilhafterweise wird das heiße Produktgasgemisch A durch Teilverdampfen des Lösungsmittels in einem Direktkondensator oder Quenchapparat vor der Absorption abgekühlt. Hierfür eignen sich insbesondere Venturiwäscher, Blasensäulen oder Sprühkondensatoren. Dabei kondensieren die schwersiedenden Nebenkomponenten des Reaktionsgases in das nicht verdampfte Lösungsmittel. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Teilstrom des nicht verdampften Lösungsmittels, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% des der Absorptionskolonne zugeführten Massenstroms, abgezogen und einer Lösungsmittelreinigung unterworfen. Hierbei wird das Lösungsmittel überdestilliert und zurück bleiben die schwersiedenden Nebenkomponenten, die – bei Bedarf weiter eingedickt – entsorgt, z. B. verbrannt, werden können. Diese Lösungsmitteldestillation dient der Vermeidung einer zu hohen Konzentration an Schwertsiedern im Lösungsmittelstrom. Das überdestillierte Lösungsmittel wird vorzugsweise dem beladenen Lösungsmittelstrom aus der Absorptionskolonne zugeführt.

[0044] Die Absorption erfolgt in einer Gegenstromabsorptionskolonne, die grundsätzlich mit jeder Art von Kolonneneinbauten, vorzugsweise mit Füllkörpern oder strukturierten Packungen, bestückt ist, und die von oben mit Lösungsmittel beaufschlagt wird. Das gasförmige 1 Reaktionsprodukt und gegebenenfalls verdampftes Lösungsmittel aus dem Quenchapparat werden von unten in die Kolonne eingeleitet und anschließend auf Absorptionstemperatur abgekühlt. Die Abkühlung erfolgt vorteilhafterweise durch Kühlkreise, d. h. erwärmtes beladenes Lösungsmittel wird aus der Kolonne abgezogen, in Wärmetauschern abgekühlt und wieder an einer Stelle oberhalb der Abzugsstelle der Kolonne zugeführt. Nach der Absorption befinden sich im wesentlichen alle Schwertsieder, der größte Teil der Acrylsäure sowie ein Teil der Leichtsieder im Lösungsmittel.

[0045] Der verbleibende, nicht absorbierte Rest des Produktgasgemisches A wird weiter abgekühlt, um den darin enthaltenen kondensierbaren Teil an leichtsiedenden Nebenkomponenten wie Wasser, Formaldehyd und Essigsäure, durch Kondensation davon abzutrennen. Dieses Kondensat wird im folgenden Sauerwasser genannt. Der dann noch verbleibende Gasstrom besteht überwiegend aus Stickstoff, Kohlenoxiden und nicht umgesetzten Edukten. Vorzugsweise wird dieser teilweise wieder als Verdünnungsgas, im folgenden Kreisgas genannt, der Reaktionszone zugeführt. Der andere Teil wird als Abgas ausgeschleust und vorzugsweise verbrannt.

[0046] In der nächsten Verfahrensstufe der Aufarbeitungszone wird die Acrylsäure zusammen mit den mittelsiedenden Komponenten sowie enthaltenen leichtsiedenden Nebenkomponenten vom Lösungsmittel abgetrennt.

[0047] Diese Abtrennung erfolgt mittels Rektifikation wobei grundsätzlich jeder Rektifikationskolonne verwendet werden kann. Vorteilhafterweise wird hierzu eine Kolonne

mit Dual-flow-Böden verwendet. Im Auftriebsteil der Kolonne wird die Acrylsäure vom Lösungsmittel und den mittelsiedenden Nebenkomponten, wie Maleinsäureanhydrid, weitgehend frei destilliert. Um den Leichtsiederanteil in der Acrylsäure zu reduzieren, wird vorteilhafterweise der Auftriebsteil der Kolonne verlängert und die Acrylsäure als Seitenabzug aus der Kolonne in einer Qualität von  $\geq 95$  Gew.-% Acrylsäure abgezogen.

[0048] Am Kopf der Kolonne wird dann nach einer Partialkondensation ein an Leichtsiedern reicher Strom abgezogen. Da dieser Strom aber noch signifikante Mengen an Acrylsäure enthält, würde er normalerweise in die Absorptionsstufe rückgeführt.

[0049] Erfindungsgemäß wird er jedoch zweckmäßig als Neben-Stoffgemisch aus der Aufarbeitungszone herausgeführt und der Hydrierung der darin enthaltenen Acrylsäure, gegebenenfalls nach vorher erfolgter Veresterung der Acrylsäure, zugeführt. In typischer Weise enthält das solchermassen weggeführte Neben-Stoffgemisch:

98 Gew.-% Acrylsäure,  
0,94 Gew.-% Essigsäure,  
0,98 Gew.-% Wasser,  
57 Gew.-ppm Acrolein,  
327 Gew.-ppm Propionsäure,  
35 Gew.-ppm Furfurale,  
303 Gew.-ppm Allylacrylat,  
11 Gew.-ppm Maleinsäureanhydrid und  
350 Gew.-ppm Diacrylsäure.

[0050] Im Unterschied dazu enthält die als Zielprodukt abgetrennte Acrylsäure in der Regel:

$\geq 99$  Gew.-% Acrylsäure,  
 $\leq 2000$  Gew.-ppm Essigsäure,  
 $\leq 15$  Gew.-ppm Acrolein,  
 $\leq 350$  Gew.-ppm Propionsäure,  
 $\leq 15$  Gew.-% Furfurale,  
 $\leq 150$  Gew.-ppm Allylacrylat,  
 $\leq 20$  Gew.-ppm Maleinsäureanhydrid,  
 $\leq 550$  Gew.-ppm Diacrylsäure und  
 $\leq 100$  Gew.-ppm Wasser.

[0051] Aus dem Sumpf der Rektifikationskolonne wird ein Strom abgezogen, der vorwiegend Lösungsmittel enthält. Vor der Rückführung in die Absorptionsstufe wird der Lösungsmittelstrom weitgehend von Acrylsäure abgereinigt, um erneut Acrylsäure aus Produktgasgemisch A aufnehmen zu können. Die Abreicherung des Lösungsmittels von Acrylsäure erfolgt vorzugsweise durch Strippen mit Inertgas, besonders bevorzugt mit einem Teilstrom des Kreisgases, oder für den Fall, daß Propan Verdünnungsgas ist, mit Propan.

[0052] Das Strippen erfolgt in der Regel bei Drücken von etwa 1,1 bis 2,0 bar, bevorzugt bei Drücken von 1,3 bis 1,6 bar sowie bei Temperaturen von ca. 80 bis 12000, bevorzugt von 110 bis 12000. Beim Strippen wird der zu reinigende Lösungsmittelstrom am Kopf einer Strippkolonne aufgegeben; er fließt über die Einbauten in Richtung Sumpf. Im Gegenstrom wird in den Sumpf der Strippkolonne das Strippgas eingeleitet. Während das Strippgas in Richtung Kolonnenkopf strömt, nimmt es Acrylsäure aus dem flüssigen Lösungsmittelstrom auf, so daß aus dem Sumpf der Strippkolonne ein gereinigter Lösungsmittelstrom abgezogen werden kann, der eine Acrylsäurekonzentration von maximal 1 Gew.-%, bevorzugt von maximal 0,5 Gew.-% enthält. Dieses weitgehend acrylsäurefreie Lösungsmittel kann anschließend wieder zur Absorptionsstufe rezirkuliert werden.

[0053] Das mit Acrylsäure beladene Strippkreisgas wird zweckmäßigerweise in die Stufe, in der die Teilverdampfung des Lösungsmittels erfolgt, oder in die Absorptionsko-

lonne rezirkuliert.

[0054] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Sauerwasser, das ebenfalls noch Acrylsäure gelöst enthalten kann, mit einem Teilstrom des wie vorstehend beschrieben von Acrylsäure nahezu befreiten Lösungsmittelanteils extraktiv behandelt. Der wäßrige Strom aus der Sauerwasserextraktion kann noch eingengt und nachfolgend entsorgt werden. Der organische Strom wird ebenfalls in die Absorptionsstufe rückgeführt.

[0055] Die konkreten Verfahrensbedingungen für die eben beschriebene Aufarbeitungszone können der EP-A 982 288 entnommen werden.

[0056] Das Herausführen des Neben-Stoffgemisches aus der Aufarbeitungszone (verglichen mit seiner Rückführung in die Absorptionsstufe) bewirkt eine verringerte Polymerisationsbildung in der Aufarbeitungszone, in welcher die einzelnen Arbeitsschritte selbstredend in an sich bekannter Weise im Beisein von Polymerisationsinhibitoren wie z. B. Phenothiazion oder Monomethylether des Hydrochinons durchgeführt werden.

[0057] Einer zweiten Gestaltungsvariante liegt die Verfahrensweise der DE-A 101 15 277 zugrunde. Im Unterschied zum Aufarbeitungsverfahren der EP-A 982 288 wird im Aufarbeitungsverfahren der DE-A 101 15 277 der Sumpfstrom aus der Gegenstromabsorptionskolonne, der neben dem Lösungsmittel etwa 10 bis 40 Gew.-% Acrylsäure, im wesentlichen alle Schwersieder sowie einen Teil der Leichtsieder enthält, in den oberen Bereich einer ersten Rektifikationskolonne I aufgegeben, und in der Rektifikationskolonne I bei einer Sumpftemperatur von 165 bis 210, bevorzugt von 180 bis 20000, besonders bevorzugt von 190 bis 19500 und entsprechenden Drücken von 100 bis 500 mbar, bevorzugt 180 bis 350 mbar und besonders bevorzugt 250 bis 290 mbar in einen Kopfstrom, der überwiegend, d. h. zu etwa 70 bis 95 Gew.-%, Acrylsäure, im wesentlichen alle Leichtsieder, einen Teil der Schwersieder sowie Reste des Lösungsmittels enthält, und in einen Sumpfstrom aufgetrennt, wobei letzterer überwiegend das Lösungsmittel und nur in geringen Anteilen, zu etwa 0,1 bis 1,5 Gew.-%, Acrylsäure enthält. Der Kopfstrom wird zur rektifikativen Gewinnung der Zielproduktacrylsäurequalität weitergeleitet, und der Sumpfstrom wird in die Absorptionsstufe rückgeführt, d. h., in den oberen Bereich der Gegenstromabsorptionskolonne aufgegeben (in einer speziellen Ausführungsform wird das Sauerwasser, das noch Acrylsäure gelöst enthalten kann, mit einem kleinen Teilstrom des Sumpfstroms extraktiv behandelt. Der wäßrige Strom der Sauerwasserextraktion kann dann entsorgt werden, während der organische Strom ebenfalls in die Absorptionsstufe rückgeführt wird).

[0058] Bezüglich der trennwirksamen Einbauten in die Rektifikationskolonne I gibt es grundsätzlich keine Einschränkungen. Es können gleichermaßen Siebböden, Dual-Flow-Böden, Ventilböden, Füllkörper oder Packungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden jedoch Dual-Flow-Böden.

[0059] Die Gewinnung der Zielproduktacrylsäurequalität aus dem Kopfstrom erfolgt bevorzugt in folgenden Verfahrensschritten:

- Abtrennung eines Reststroms, der neben Acrylsäure die Leichtsieder, sowie einen Teil der Mittelsieder und einen Teil der Schwersieder enthält sowie eines Teilstroms, der im wesentlichen frei von Leichtsiedern ist und
- Gewinnung der Zielproduktacrylsäurequalität aus dem Teilstrom.

[0060] Bevorzugt wird für dieses Trennproblem eine

Trennblechrektifikationskolonne mit zwei Kondensatoren und einem Verdampfer verwendet. Als Einbauten eignen sich in besonderem Maß Dual-Flow-Böden.

[0061] Der aus der Rektifikationskolonne I kommende Kopfstrom wird zunächst kondensiert und läuft dann in der linken Teilkolonne (Abtriebskolonne) der verwendeten Trennblechkolonne abwärts. Im Gegenzug steigt Dampf, vorwiegend dampfförmige Acrylsäure, aus dem Sumpf nach oben und strippt dabei die Leichtsieder aus der Flüssigkeit, so daß der im Sumpf ankommende Flüssigkeitsstrom nahezu leichtsiederfrei ist. Am Kopf dieser Teilkolonne wird dann nach Kondensation ein an Leichtsiedern reicher Strom abgezogen. Da dieser Strom aber noch signifikante Mengen an Acrylsäure enthält, wird er normalerweise in die Absorptionsstufe und/oder in den Quenchapparat zurückgefahren. Erfindungsgemäß wird dieser an Leichtsiedern reiche, Acrylsäure enthaltende Strom dagegen als Neben-Stoffgemisch aus der Aufarbeitungszone heraus- und der erfindungsgemäßen Hydrierung, gegebenenfalls nach vorab erfolgter Veresterung der Acrylsäure, zugeführt.

[0062] In der Regel weist das so weggeführte Neben-Stoffgemisch folgende Gehalte auf:

87 Gew.-% Acrylsäure,  
6 Gew.-% Essigsäure,  
5 Gew.-% Wasser,  
0,7 Gew.-% Ameisensäure  
1500 Gew.-ppm Acrolein,  
1000 Gew.-ppm Allylacrylat,  
400 Gew.-ppm Maleinsäureanhydrid,  
150 Gew.-ppm Propionsäure und  
10 Gew.-ppm Furfurale.

[0063] Die Gewinnung der Zielproduktacrylsäurequalität aus dem im Sumpf ankommenden Flüssigkeitsstrom erfolgt in der rechten Teilkolonne (Auftriebskolonne) der Trennblechkolonne (diese könnte auch durch einen kristallisativen Trennschritt ersetzt werden). Die Abtriebskolonne und die Auftriebskolonne haben dabei einen gemeinsamen Sumpf. Dieser enthält vorwiegend das Lösungsmittel, das, gegebenenfalls nach einer Reinigung, z. B. durch Verdampfung in einem Quench, in die Absorptionsstufe rezirkuliert. In der Auftriebskolonne steigt der im wesentlichen an Leichtsiedern freie Acrylsäuredampf nach oben, wobei die Mittelsieder und Schwertsieder durch den flüssigen Rücklauf aus dem Dampf ausgewaschen werden. Am Kolonnenkopf wird der Brüden kondensiert, ein Teil wird am Kopf als Zielproduktacrylsäurequalität abgezogen und der Rest bildet flüssigen Rücklauf.

[0064] Die Zielproduktacrylsäurequalität weist dabei üblicherweise folgende Gehalte auf:

> 99 Gew.-% Acrylsäure,  
< 2000 Gew.-ppm Essigsäure,  
< 100 Gew.-ppm Wasser,  
< 10 Gew.-ppm Ameisensäure,  
< 100 Gew.-ppm Allylacrylat,  
< 100 Gew.-ppm Maleinsäureanhydrid,  
< 250 Gew.-ppm Propionsäure und  
< 260 Gew.-ppm Furfurale.

[0065] Die neuen Verfahrensbedingungen für die oben beschriebene Aufarbeitungszone können der DE-A 10 11 52 779 entnommen werden.

[0066] Das Herausführen des Neben-Stoffgemisches aus der Aufarbeitungszone (verglichen mit seiner Rückführung in die Absorptionsstufe) bewirkt eine verringerte Polymerisationsbildung in der Aufarbeitungszone, in welcher die einzelnen Arbeitsschritte selbstredend in an sich bekannter Weise im Beisein von Polymerisationsinhibitoren wie z. B. Phenothiazin oder Monomethylether des Hydrochinons (MEHQ) durchgeführt werden.

[0067] In völlig entsprechender Weise kann auch in den Fig. 4, 5 und 6 der DE-A 196 06 877 die Rückführung des Kopfstromes aus der Kolonne K30 in die Absorptionskolonne unterlassen und statt dessen dieser Kopfstrom als Neben-Stoffgemisch der erfindungsgemäßen Hydrierung zugeführt werden. Auch in diesem Fall bewirkt die erfindungsgemäße Maßnahme eine verlängerte Laufzeit in der Aufarbeitungszone.

[0068] Das Gleiche gilt im Fall des Kopfstromes der Kolonne VI-I aus Fig. 2 der EP-A 982 289, der erfindungsgemäß ebenfalls nicht mehr in die Aufarbeitung rückgeführt sondern einer erfindungsgemäßen Hydrierung zugeführt werden würde.

[0069] Einer dritten Gestaltungsvariante liegt die in den Schriften DE-A 198 33 049, DE-A 198 14 375, DE-A 198 14 421, DE-A 198 14 449, DE-A 100 53 086, DE-A 197 40 252, DE-A 198 14 387, DE-A 197 40 253 und DE-A 199 24 532 offenbarte Verfahrensweise der fraktionierenden Kondensation des, vorab gegebenenfalls direkt und/oder indirekt abgekühlten, Produktgasgemisches A zugrunde.

[0070] Aus vorgenannten Schriften ist bekannt, daß eine Grundabtrennung der im Produktgasgemisch A enthaltenen Acrylsäure nicht nur durch Absorption in ein geeignetes Absorptionsmittel und nachfolgende Trennung vom Absorptionsmittel über extraktive und/oder rektifikative Trennverfahren sondern auch dadurch möglich ist, daß man das Produktgasgemisch A, gegebenenfalls nach direkter und/oder indirekter Vorkühlung, in einer mit trennwirksamen Einbauten versehenen Trennkolonne in sich selbst aufsteigend einer fraktionierenden Kondensation unterwirft und eine Zielproduktacrylsäurequalität über einen Seitenabzug der Trennkolonne entnimmt, deren Acrylsäuregehalt üblicherweise  $\geq 95$  Gew.-% beträgt. Normalerweise wird man diese Zielproduktacrylsäurequalität weiteren destillativen und/oder kristallisativen Reinigungsstufen zuführen und wenigstens einen Teil der im Rahmen dieser Destillationen und/oder Kristallisationen anfallenden Sumpfflüssigkeiten und/oder Mutterlauge in die fraktionierende Kondensationskolonne rückführen.

[0071] Nachteilig an der Verfahrensweise der fraktionierenden Kondensation ist jedoch, daß die mittelsiedenden Nebenkomponenten (z. B. Essigsäure) in der Kondensationskolonne über deren Länge Konzentrationsbäuche ausbilden. D. h., sie akkumulieren auf bestimmten Kolonnenlängen(höhen), bis sie die Kolonne je nach Siedepunkt über Kopf oder Sumpf verlassen. Besonders problematisch ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß Wasser mit Ameisensäure ein Schwertsieder-Azeotrop bildet, das bei Normaldruck zwischen Wasser und Acrylsäure siedet, so daß sich oberhalb des Seitenabzugs der Zielproduktqualität ein Konzentrationsbauch der Ameisensäure ausbildet, der bis zu 30 Gew.-% betragen kann. Dies führt zu Korrosionsproblemen, die die Anwendung aufwendiger Maßnahmen wie z. B. den Einsatz von Korrosionsinhibitoren, katalytische Zersetzung der Ameisensäure oder Veresterung der Ameisensäure erforderlich machen. Die Akkumulation anderer Nebenkomponenten belastet nachfolgende Reinigungsstufen.

[0072] Die erfindungsgemäße Verfahrensweise vermag auch hier Abhilfe zu leisten. Dies in einfacher Weise dadurch, daß sie es ohne signifikanten wirtschaftlichen Nachteil gestattet, die Nebenkomponentenkonzentrationsbäuche in der Kondensationskolonne anzustecken. D. h., auf der Höhe des jeweiligen Konzentrationsbauches wird die jeweilige Nebenkomponenten sowie Acrylsäure enthaltende Flüssigphase partiell aus der Kondensationskolonne heraufgeführt und die darin enthaltene Acrylsäure, gegebenenfalls



nach ihrer Veresterung, durch Hydrierung mittels molekularem Wasserstoff in Propionsäure und/oder Ester überführt. Durch diese Maßnahme wird die Amplitude der Konzentrationsböden gemindert und die Abtrennung der Nebenkomponten von der Acrylsäure erleichtert (nachfolgende Reinigungsstufen können kleiner dimensioniert werden). Letzteres ist ein ganz genereller Vorteil der erfindungsgemäßen Verfahrensweise.

[0073] Die detaillierte Ausführung der fraktionierenden Kondensation kann wie in den genannten Schriften des Standes der Technik (insbesondere der DE-A 199 24 532) erfolgen. Desgleichen gilt für die Polymerisationsinhibierung bei der fraktionierenden Kondensation.

[0074] Erfindungsgemäß werden ganz generell Hydrierungen von Acrylsäure zu Propionsäure in der Gasphase gegenüber Flüssigphasenverfahren bevorzugt, da sich bei Gasphasenverfahren die Problematik der Acrylsäurepolymerisation weniger stellt. Zu diesem Zweck müssen flüssig entnommene Neben-Stoffgemische durch Verdampfen in die Gasphase überführt werden.

[0075] Bei Flüssigphasenhydrierverfahren wird empfohlen, mit Inhibitoren wie Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether zu stabilisieren.

[0076] Wird die im erfindungsgemäß abgetrennten Nebenstoffgemisch enthaltene Acrylsäure vorab ihrer Hydrierung wenigstens teilweise verestert, so kommen als Zielster insbesondere Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat und tert.-Butylacrylat in Betracht.

[0077] Eine gegebenenfalls erwünschte Abtrennung von Propionsäure und/oder deren Ester aus dem Hydrierproduktgemisch kann in an sich bekannter Weise, z. B. auf rektifikativem Weg, erfolgen.

[0078] Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere dann geeignet, wenn das für die selektive heterogen katalysierte Gasphasenoxidation als Ausgangsstoff verwendete Propen, wie in der WO 01/96270, der EP-A 11 71 146, der DE-A 33 13 573 und der US-A 31 61 670 beschrieben, durch katalytische Vorabdehydrierung von Propan erzeugt wurde. Der dabei gebildete molekulare Wasserstoff kann nachfolgend für die Hydrierung in Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet werden.

#### Beispiele

##### a) Vergleichsbeispiel 1

[0079] Alle Adressen beziehen sich auf die Figur der DE-A 199 24 532.

[0080] Aus einer heterogen katalysierten Gasphasenoxidation wurde ein eine Temperatur von 270°C aufweisendes Produktgasgemisch (1) der nachfolgenden Zusammensetzung erhalten:

11,5 Gew.-% Acrylsäure,  
0,3 Gew.-% Essigsäure,  
280 Gew.-ppm Ameisensäure,  
30 Gew.-ppm Propionsäure,  
0,09 Gew.-% Maleinsäureanhydrid,  
0,01 Gew.-% Acrolein,  
0,1 Gew.-% Formaldehyd,  
30 Gew.-ppm Furfural,  
0,001 Gew.-% Benzaldehyd,  
0,3 Gew.-% Propen,  
3,4 Gew.-% Sauerstoff,  
5,3 Gew.-% Wasser

1,7 Gew.-% Kohlenoxide, und als Restmenge N<sub>2</sub>.

[0081] Das Produktgasgemisch (3600 g/h) wurde in einem Sprühkühler (2) auf eine Temperatur von 136°C abgekühlt. Als Sprühflüssigkeit wurden 750 g/h (7) von insge-

samt 7000 g/h über den Fangboden (5) (mit einer Temperatur von 100°C) aus der Trennkolonne (3) entnommener Schwersiederfraktion (6) verwendet (Sumpfflüssigkeit 4 trat nicht auf). Über den mit Wärmeträgeröl beschriebenen Rohrbündelwärmetauscher (8) wurde die Sprühflüssigkeit im Kreis geführt. 40 g/h Schwersieder wurden dem Kreislauf kontinuierlich entnommen (9).

[0082] Das auf eine Temperatur von 136°C abgekühlte Produktgasgemisch wurde unterhalb des Fangbodens (5) der Trennkolonne zugeführt (10).

[0083] Die Kolonne war eine Bodenkolonne mit, von unten nach oben betrachtet, zunächst 25 Dual-Flow- und anschließend 50 Glockenböden (1 Glocke pro Boden). Der Bodendurchmesser betrug 49 mm. Die Dual-Flow-Böden wiesen 6 Löcher pro Boden auf. Der Lochdurchmesser der ersten fünf Dual-Flow-Böden betrug 9,5 mm. Die darauffolgenden 10 Böden hatten einen Lochdurchmesser von 9 mm und der Lochdurchmesser der letzten 5 Dual-Flow-Böden betrug 8,7 mm. Der Boden oberhalb von Boden 15 war als weiterer Fangboden (11) gestaltet. Über ihm wurden 1800 g/h einer eine Temperatur von 9700 aufweisenden Acrylsäurequalität (12) enthaltend Acrylsäure 97,3 Gew.-%, Essigsäure 0,8 Gew.-%, Ameisensäure 154 Gew.-ppm, Propionsäure 600 Gew.-ppm, Furfural 700 Gew.-ppm, Maleinsäureanhydrid 40 Gew.-ppm, Benzaldehyd 200 Gew.-ppm und Wasser 1,3 Gew.-%

abgezogen und einem Suspensionskristaller (13) zugeführt. Ein Teil (6250 g/h) der entnommenen Schwersiederfraktion (14) wurde in einem mit Wärmeträgeröl beschriebenen Rohrbündelwärmetauscher auf 105°C erwärmt und auf den 35. Sten Boden in die Kolonne rückgeführt (16).

[0084] Der Kristaller war ein Rührbehälter (3 l Innenvolumen) mit Wendelrührer. Die Kristallisationswärme wurde über den Doppelmantel des Behälters abgeführt. Die Gleichgewichtstemperatur der Lösung betrug 9,7°C. Die bei der Kristallisation erzeugte Suspension (Feststoffgehalt ca. 25 Gew.-%) wurde auf einer Zentrifuge bei 200 U/min (Zentrifugendurchmesser 300 mm) und einer Schleuderzeit von 3 min diskontinuierlich in Kristalle und Mutterlauge getrennt. Die Kristalle wurden anschließend mit aufgeschmolzenem (zuvor gewaschenem) Kristallat (80 g) 20 sec lang bei 2000 U/min gewaschen. Die Mutterlauge wurde zusammen mit der Waschflüssigkeit auf den 15ten Boden in die Trennkolonne rückgeführt (28).

[0085] Die Analyse der Kristalle (370 g/h) ergab folgende Gehalte:

Acrylsäure 99,5 Gew.-%,  
Essigsäure 0,2 Gew.-%,  
Ameisensäure 0,1 Gew.-%,  
Propionsäure 200 Gew.-ppm,  
Maleinsäureanhydrid 60 Gew.-ppm,  
Furfural 200 Gew.-ppm,  
Benzaldehyd 30 Gew.-ppm, und  
Wasser 1000 Gew.-ppm.

[0086] Am Kopf der Kolonne wurde ein gasförmiges Gemisch (17) entnommen und im Sprühkühler (18) einer Partialkondensation unterworfen. 480 g/h des dabei anfallenden Sauerwassers wurden am Kopf der Kolonne mit einer Temperatur von 30°C in selbige zurückgeführt (26). 220 g/h des Sauerwassers wurden kontinuierlich entnommen (das Sauerwasser enthielt 3 Gew.-% Acrylsäure und 2,6 Gew.-% Essigsäure). 90 g/h des entnommenen Sauerwassers wurden mit MEHQ (22) versetzt und als 0,5 gew.-%ige wässrige Stabilisatorlösung (21) gemeinsam mit der Restmenge des

Sauerwassers (23) über den wassergekühlten Rohrbündelwärmetauscher (24) auf 18°C abgekühlt als Sprühflüssigkeit (25) verwendet. Mit einem anderen Teil des entnommenen Sauerwassers wurde eine 0,5 gew.-%ige wässrige Lösung von 4-Hydroxy-TEMPO (4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl) hergestellt, die in einer Menge von 18 g/h mit einer Temperatur von 20°C auf dem 75ten Boden der Trennkolonne zugeführt wurde (27).

[0087] Die beschriebene Trennvorrichtung konnte 40 Tage ohne nennenswerte Polymerisatbildung betrieben werden.

#### b) Beispiel 1

[0088] Im Vergleichsbeispiel 1 aus a) bildete sich auf der Höhe des 30ten Glockenbodens (von unten) ein Ameisensäurebauch aus (die Rücklaufflüssigkeit enthielt auf dieser Kolonnenhöhe 28 Gew.-% Ameisensäure).

[0089] Durch Entnahme eines flüssigen Seitenstroms von 10 g/h auf dieser Kolonnenhöhe konnte der Ameisensäurebauch auf 13 Gew.-% gesenkt werden.

[0090] Die stationäre Zusammensetzung des entnommenen flüssigen Seitenstromes war im wesentlichen:

38 Gew.-% Acrylsäure,  
13 Gew.-% Ameisensäure,  
12 Gew.-% Essigsäure und  
37 Gew.-% Wasser.

[0091] Der entnommene Seitenstrom wird einer Hydrierung gemäß DE-A 23 10 754 zugeführt.

[0092] Die Reinheit der Kristalle war leicht verbessert.

#### c) Vergleichsbeispiel 2

[0093] Die nachfolgende Beschreibung bezieht sich auf die Fig. 1 der DE-A 101 15 277 bzw. Fig. 2 der EP-A 982 289.

[0094] Ein Gasstrom aus der Gasphasenoxidation zu Acrylsäure von 2900 NI/h, einer Temperatur von 270°C und einem Druck von 1,6 bar mit den Hauptkomponenten (jeweils in Gew.-%)

Stickstoff (75),  
Sauerstoff (3),  
Acrylsäure (12),  
Wasser (5),  
CO (1),  
CO<sub>2</sub> (3),

Rest, d. h. weitere Komponenten (1), wurde in einem Venturiquench 1 durch direkten Kontakt mit im Bereich des engsten Querschnitts des Venturi-Rohres angebrachten Schlitzen eingedüster Quenchflüssigkeit (140–150°C) aus 57,4 Gew.-% Diphenylether, 20,7 Gew.-% Diphenyl, 20 Gew.-% o-Dimethylphthalat, Rest andere Komponenten, auf eine Temperatur von 150°C abgekühlt. Anschließend wurde in einem nachgeschalteten Tropfenabschneider (Vorlagebehälter mit oben weggeführtem Gasrohr) der tropfenförmig flüssig gebliebene Anteil der Quenchflüssigkeit von der aus Reaktionsgas und verdampfter Quenchflüssigkeit bestehenden Gasphase abgetrennt und in einem Kreislauf zum Venturiwäscher rückgeführt. Ein Teilstrom der rückgeführten Quenchflüssigkeit wurde dabei einer Lösungsmitteldestillation unterzogen, wobei die Quenchflüssigkeit überdestilliert wurde und schwersiedende Nebenkomponenten, die verbrannt wurden, zurückblieben.

[0095] Die eine Temperatur von ca. 150°C aufweisende Gasphase wurde in den unteren Teil einer Füllkörperabsorptionskolonne 2 geführt (3 m hoch; Doppelmantel aus Glas; Innendurchmesser 50 mm, drei Füllkörperzonen der Längen (von unten nach oben) 90 cm, 90 cm und 50 cm; die Füll-

körperzonen waren von unten nach oben wie folgt thermostatiert:

90°C, 60°C, 20°C; die vorletzte und die letzte Füllkörperzone waren durch einen Kaminboden getrennt; die Füllkörper waren Metallwendeln aus Edelstahl mit einem Wendeldurchmesser von 5 mm und einer Wendellänge von 5 mm; unmittelbar oberhalb der mittleren Füllkörperzone wurde das Absorptionsmittel zugeführt und dem Gegenstrom von 2900 g/h des gleichfalls aus 57,4 Gew.-% Diphenylether, 20,7 Gew.-% Diphenyl, 20 Gew.-% o-Dimethylphthalat und Rest aus anderen Komponenten zusammengesetzten, mit einer Temperatur von 50°C aufgegebenen Absorptionsmittels, ausgesetzt.

[0096] Das in der Absorptionskolonne 2 die zweite Füllkörperzone nach oben verlassende nicht absorbierte Gasgemisch wurde in der dritten Füllkörperzone weiter abgekühlt, um den kondensierbaren Teil der darin enthaltenen Nebenkomponenten z. B. Wasser und Essigsäure, durch Kondensation abzutrennen. Dieses Kondensat wird Sauerwasser genannt. Zur Erhöhung der Trennwirkung wurde ein Teil des Sauerwassers oberhalb der dritten Füllkörperzone der Absorptionskolonne 2 mit einer Temperatur von 20°C in die Absorptionskolonne 2 rückgeführt. Die Entnahme des Sauerwassers erfolgte unterhalb der obersten Füllkörperzone vom dort angebrachten Kaminboden. Das Verhältnis von rückgeführtem zu abgezogenem Sauerwasser betrug 200 g/g. Das entnommene Sauerwasser enthielt neben 97,5 Gew.-% Wasser auch noch 0,8 Gew.-% Acrylsäure. Diese kann bei Bedarf wie in DE-A 196 00 955 beschrieben rückgewonnen werden. 1600 NI/h des die Absorptionskolonne 2 letztlich verlassenden Gasstromes wurden als Kreisgas in die Propenoxidation rückgeführt. Der Rest wurde verbrannt.

[0097] Der Ablauf der Absorptionskolonne 2 wurde auf einen Zwangsumlaufspannungsverdampfer 5 gegeben, der bei 60 mbar und 105°C betrieben wurde. Dabei wurde ein mit Acrylsäure beladener Lösungsmittelstrom von 5230 g/h (Hauptkomponenten, jeweils in Gew.-% bzw. Gew.-ppm: Lösungsmittel 61, Acrylsäure 30, Essigsäure 8118 ppm, Maleinsäureanhydrid 200 ppm) in einen ersten Teilstrom IIIA von 2160 g/h, der überwiegend Acrylsäure enthielt (Hauptkomponenten, jeweils in Gew.-%, Lösungsmittel 20, Acrylsäure 77 und Essigsäure 0,22) sowie einen zweiten Teilstrom IIIB von 3070 g/h, der überwiegend das Lösungsmittel enthielt (Hauptkomponenten jeweils in Gew.-% bzw. Gew.-ppm: Lösungsmittel 83, Acrylsäure 5, und Essigsäure 636 ppm) aufgetrennt.

[0098] Der Teilstrom IIIB wurde auf den Kopf der Strippkolonne 3 aufgegeben. Als Strippgas wurde ein Luftstrom von 600 NI/h eingesetzt. Auf den Kopf der Strippkolonne 3 wurde der Teilstrom IIB aus dem Verdampfer gegeben; die Strippkolonne 3 diente hier zur Abreinigung des Lösungsmittels von Acrylsäure. Das von Acrylsäure gereinigte Lösungsmittel wurde aus dem Sumpf der Strippkolonne 3 abgezogen und zum Kopf der Absorptionskolonne 2 rezirkuliert. Der Diacrylsäuregehalt im Lösungsmittel betrug 2,0 Gew.-%.

[0099] Der im Verdampfer 5 anfallende Teilstrom IIIA wurde in einem Wärmetauscher 6 bei 100 mbar kondensiert und das Kondensat wurde auf den 28. Boden der zweigeteilten Rektifikationskolonne 4, und zwar deren Abtriebsteil, zugeführt. Im Abtriebsteil der Rektifikationskolonne 4 wurden aus dem Teilstrom IIIA mit Acrylsäuredampf im Gegenstrom die Leichtsieder ausgestrippt, wogegen die Mittelsieder und Schwersieder überwiegend in der Flüssigkeit verblieben. Aus dem Sumpf des Abtriebsteils der Rektifikationskolonne 4 wurde ein nahezu leichtsiederfreier Strom b (Hauptkomponenten in Gew.-% bzw. Gew.-ppm Lösungs-



mittel 28, Acrylsäure 71, Essigsäure 721 ppm, Maleinsäureanhydrid 4026 ppm entnommen. Der Teilstrom b wurde dem gemeinsamen Verdampfer 7 des Abtriebsteils und des Auftriebsteils der Rektifikationskolonne 4 zugeführt, aus dem Verdampfer 7 wurde ein Reststrom c abgezogen (480 g/h, Hauptkomponenten, in Gew.-% bzw. Gew.-ppm: Lösungsmittel 87, Acrylsäure 10, Maleinsäureanhydrid 700 ppm) und dem Venturiquench 1 zugeführt. Der Brüdenstrom aus dem Verdampfer 7 wurde zwecks Gewinnung der angestrebten Acrylsäurequalität dem Auftriebsteil der Rektifikationskolonne 4 zugeführt und durch den Acrylsäurerücklauf von Mittelsiedern und Schwertsiedern gereinigt. Am Kopf des Auftriebsteils der Rektifikationskolonne 4 wurde ein Strom von 420 g/h an Zielprodukt abgezogen, das noch 1500 ppm Essigsäure und 50 ppm Maleinsäureanhydrid enthielt (im übrigen betrug der Gesamtaldehydgehalt (einschließlich Allylacrylat) < 300 Gew.-ppm und der Gesamtalkancarbonsäuregehalt ebenfalls < 300 Gew.-ppm). Der Brüden aus dem Abtriebsteil der Rektifikationskolonne 4 wurde als Reststrom a mit 87 Gew.-% Acrylsäure, 200 Gew.-ppm Lösungsmittel, 1510 Gew.-ppm Aldehyden, 1000 Gew.-ppm Allylacrylat, 6 Gew.-% Essigsäure und 0,7 Gew.-% Ameisensäure kondensiert, mit Phenothiazin versetzt und ebenfalls dem Venturiquench 1 zugeführt.

[0100] Nach der Extraktion des Sauerwassers mit einem Teilstrom des rezirkulierten Lösungsmittelstroms betrug der Diacrylsäuregehalt des Sauerwassers, das der Verbrennung zugeführt wurde, 2,6 Gew.-%.

[0101] Alle flüssigen Acrylsäure enthaltenden Ströme waren mit Phenothiazin polymerisationsinhibiert. Nach 14tägiger Betriebsdauer mußte die Aufarbeitung wegen Polymerisationsbildung unterbrochen werden.

gesamtgehalt der unter i) abgetrennten Acrylsäurequalität,

und

c) die im unter ii) abgetrennten Neben-Stoffgemisch enthaltene Acrylsäure, gegebenenfalls nach erfolgter Veresterung, durch Hydrierung mittels molekularem Wasserstoff in Propionsäure und/oder deren Ester überführt.

#### d) Beispiel 2

[0102] Der Reststrom a aus Vergleichsbeispiel 2 aus c) wurde aus der Aufarbeitungszone heraus und einer erfindungsgemäßen Hydrierung der enthaltenen Acrylsäure zugeführt. Die Laufzeit der Aufarbeitungszone konnte so auf 28 Tage erhöht werden.

#### Patentansprüche

Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure und/oder deren Ester sowie von Propionsäure und/oder deren Ester im Verbund, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) in einer ersten Zone, der Reaktionszone, Propan, Propen, und/oder Acrolein einer selektiven heterogen katalysierten Gasphasenpartialoxidation unter Bildung eines Produktgasgemisches A, das als Hauptprodukt Acrylsäure und als Nebenkomponenten Aldehyde und/oder gesättigte Alkancarbonsäuren enthält, unterwirft,

b) in einer zweiten Zone, der Aufarbeitungszone, aus dem Produktgasgemisch A

i) einerseits als Zielprodukt eine Acrylsäurequalität abtrennt, deren Gehalt an Acrylsäure  $\geq 90$  Gew.-% beträgt, und gleichzeitig

ii) andererseits ein Acrylsäure enthaltendes Neben-Stoffgemisch abtrennt, das dadurch charakterisiert ist, dass entweder sein auf die enthaltene Menge an Acrylsäure bezogener Gesamtgehalt (in mol.-%) an Aldehyden und/oder sein auf die enthaltene Menge an Acrylsäure bezogener Gesamtgehalt (in mol.-%) an Alkancarbonsäuren größer ist, als der jeweilige, in gleicher Weise bezogene, Aldehyd- und/oder Alkancarbonsäure-

- Leerseite -